

Supersaure Systeme

 Synthese von Fluordihydroxysulfonium-
hexafluoroantimonat**

 Andreas Kornath,* Raphael Seelbinder und
Rolf Minkwitz

Reaktionen von Schwefeldioxid in den Supersäuren $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ und HF/SbF_5 sind eingehend NMR- und schwingungsspektroskopisch untersucht worden.^[1,2] Dabei wurde im Fall der Supersäure $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ NMR- und Raman-spektroskopisch die Bildung des 1:1-Adduktes SO_2SbF_5 beobachtet [Gl. 1]. Liegen dagegen auch stärkere Basen als Schwefeldi-



oxid in der Lösung vor, werden nur die protonierte Base und SO_2 detektiert. Im Fall der Supersäure HF/SbF_5 wurden in SO_2 als Lösungsmittel nur marginale Unterschiede in der Protonenübertragungstendenz, d. h. den $-\text{H}_0$ -Werten beobachtet.^[2] Schwefeldioxid hat demzufolge keinen Einfluss auf Reaktionen in supersauren Systemen und wurde daher als Lösungsmittel für aus diesen Medien isolierte Salze verwendet.^[3-5]

Angesichts der enormen Protonenübertragungstendenz von supersauren Lösungen ist die vermeintliche Reaktionsträgheit von Schwefeldioxid in diesen Systemen allerdings verwunderlich, da SO_2 nicht als inert bezeichnet werden kann: Es reagiert wie erwähnt leicht zu SO_2SbF_5 und mit einer Lösung von CH_3F und MF_5 ($\text{M}=\text{Sb}, \text{As}$) zu beständigen $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+[\text{MF}_6]^-$ -Salzen, die als Methylierungsreagentien Verwendung finden.^[6] Besonders diese Reaktion hat uns zweifeln lassen, dass SO_2 in Supersäuren nicht protoniert wird. Aus diesem Grund haben wir Lösungen von SO_2 in HF/SbF_5 eingehend Raman-spektroskopisch in einem Saphirrohrreaktor im Konzentrationsbereich von 1–20 Mol-% SbF_5 und der äquivalenten Menge an SO_2 in HF und DF untersucht. Bei hohen SbF_5 -Konzentrationen von 15–20 Mol-% wurde beim Erwärmen der Lösung von -90 auf -25°C eine Reaktion beobachtet. Nach Abkühlen der Lösung auf -90°C fiel ein farbloser Feststoff aus, dessen Raman-Spektrum in Gegenwart der Reaktionslösung vermessen wurde (Abbildung 1). Außer den literaturbekannten Schwingungen von SO_2SbF_5 bei 1313 und 1100 cm^{-1} wurden weitere Linien beobachtet, die Hinweise auf das Vorliegen von $[\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}]^+$ - und $[\text{D}_2\text{SO}_2\text{F}]^+$ -Ionen geben (Tabelle 1).^[7] Breite Linien bei 3296 und 3128 cm^{-1} bzw. $2402(\text{sh})$ und 2294 cm^{-1} sprechen für das Vorliegen von OH- bzw. OD-Valenzschwingungen. Wei-

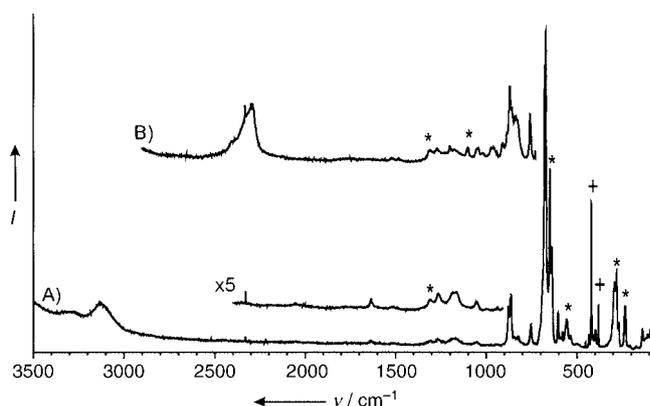


Abbildung 1. Raman-Spektren bei -90°C nach der Reaktion von SO_2 mit XF/SbF_5 ($\text{X}=\text{H}, \text{D}$) im Saphirreaktor in Gegenwart der Reaktionslösung: (+) = Saphir, (*) = SO_2SbF_5 . A) $\text{SO}_2 + \text{HF}/\text{SbF}_5$. x5: Um den Faktor 5 vergrößerter Ausschnitt von (A). B) $\text{SO}_2 + \text{DF}/\text{SbF}_5$.

Tabelle 1: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] des Feststoffs.^[a]

| $\text{SO}_2 + \text{HF}/\text{SbF}_5$ Ra -90°C | $\text{SO}_2 + \text{DF}/\text{SbF}_5$ Ra -90°C | Zuordnung |
|--|--|----------------------|
| 3296 | | v (OX) |
| 3124 | | |
| | 2402 | δ (SOH) |
| | 2293 | |
| 1634 | | v (SO ₂) |
| 1273 | 1272 | |
| | 1199 | v (SF) |
| 1177 | 1174 | |
| 1053 | | |
| | 1041 | |
| | 963 | |
| 938 | | |
| | 910 | |
| 878 | | |
| 864 | 869 | |
| 843 | 838 | |
| 823 | | |

[a] In Gegenwart der Reaktionslösung im Saphirreaktor nach der Reaktion $\text{SO}_2 + \text{XF}/\text{SbF}_5$ ($\text{X}=\text{H}, \text{D}$).

tere Linien bei 910 – 1272 cm^{-1} liegen im typischen Bereich von SO-Valenzschwingungen und Linien bei 823 – 878 cm^{-1} im Erwartungsbereich von SF-Valenzschwingungen.

Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Lösung bei -80°C gelang die Isolierung eines inhomogenen und sehr hydrolyseempfindlichen Feststoffs, der aus amorphen und kristallinen Anteilen bestand und sich bereits bei einer Temperatur zwischen -75 und -70°C zersetzte. Eine Raman-spektroskopische Charakterisierung des isolierten Feststoffs gelang nicht, da bereits bei -78°C eine Zersetzung im Laserstrahl auftrat und bei niedrigeren Temperaturen starke Fluoreszenz beobachtet wurde.

Im kristallinen Anteil des Feststoffs wurde $[\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}]^+[\text{SbF}_6]^-$ röntgenspektrometrisch identifiziert.^[8] Die Struktur des Kations ist in Abbildung 2 gezeigt. In $[\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}]^+[\text{SbF}_6]^-$ liegen zwei SO-Bindungen mit einer Länge

[*] Dr. A. Kornath, Dipl.-Chem. R. Seelbinder, Prof. Dr. R. Minkwitz
Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie
Universität Dortmund
Otto-Hahn-Straße 6, 44227 Dortmund (Deutschland)
Fax: (+49) 231-755-3797
E-mail: kornath@chemie.uni-dortmund.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

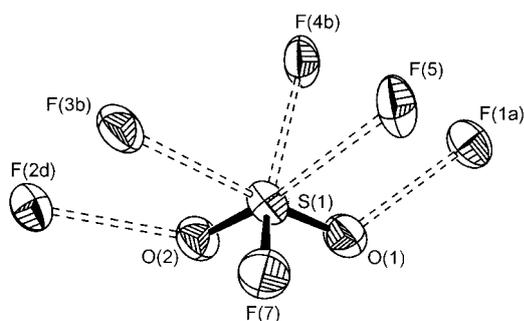


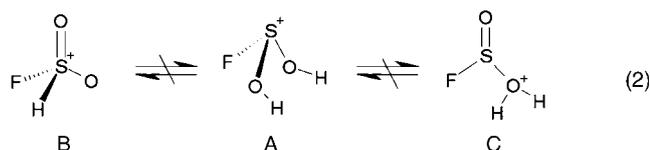
Abbildung 2. $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+$ -Kation mit Atombezeichnungen und interionischen Kontakten [pm]: O(1)···F(1a) 253(1), O(2)···F(2d) 258(1), S(1)···F(3b) 273(1); S(1)···F(4b) 281(1); S(1)···F(5) 281(1). Symmetrieeoperationen: $a = 1 + x, y, z$; $b = -x, 1/2 + y, 1/2 - z$; $c = -x, -y, -z$; $d = x, -1/2 - y, -1/2 + z$. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

von 153.7(7) bzw. 152.2(8) pm im Bereich von SO-Einfachbindungen vor (Tabelle 2). Die SF-Bindungslänge ist mit 154.7(7) pm im erwarteten Bereich einer SF-Bindung. Die SF- und SO-Bindungen sind nahezu gleich lang, sodass eine

Tabelle 2: Bindungslängen [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [°] von $[\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}]^+[\text{SbF}_6]^-$.

| | | | |
|------------|----------|-----------------|----------|
| S(1)–O(1) | 152.2(8) | O(1)–S(1)–O(2) | 98.6(4) |
| S(1)–O(2) | 153.7(7) | O(1)–S(1)–F(7) | 99.0(4) |
| S(1)–F(7) | 154.7(7) | O(2)–S(1)–F(7) | 100.1(4) |
| Sb(1)–F(6) | 185.2(6) | F(1)–Sb(1)–F(2) | 178.6(3) |
| Sb(1)–F(5) | 186.8(6) | F(3)–Sb(1)–F(2) | 90.5(3) |
| Sb(1)–F(3) | 186.3(6) | F(3)–Sb(1)–F(1) | 88.5(3) |
| Sb(1)–F(4) | 186.8(7) | F(3)–Sb(1)–F(4) | 88.8(3) |
| Sb(1)–F(1) | 188.3(6) | F(5)–Sb(1)–F(4) | 88.3(3) |
| Sb(1)–F(2) | 189.5(6) | F(5)–Sb(1)–F(3) | 177.1(3) |
| | | F(6)–Sb(1)–F(4) | 178.5(3) |

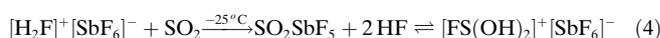
Fehlordnung, wie sie in $[\text{SO}_2\text{F}]^-$ -Salzen oft zu finden ist, vermutet werden könnte.^[9] Dagegen spricht aber, dass in der Umgebung der Sauerstoffatome O···F-Kontakte zum Anion mit Atom-Atom-Abständen von 253(1) und 258(1) pm zu finden sind, die im Bereich kurzer Wasserstoffbrücken liegen, wie sie z. B. auch bei $[\text{H}_3\text{SO}_4]^+[\text{SbF}_6]^-$ -Salzen beobachtet werden.^[10] Der kleinste F···F-Abstand zwischen Kation und Anion beträgt dagegen 281(1) pm. Durch das sterisch anspruchsvolle freie Elektronenpaar am Schwefelatom werden die F-S-O-Winkel auf 100.1(4) und 99.0(4)° und der O-S-O-Winkel auf 98.6(4)° im Vergleich zur idealen Tetraederanordnung von 109° gestaucht. Die Lage der Protonen konnte nicht bestimmt werden, jedoch können von den drei denkbaren $[\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}]^+$ -Isomeren B und C ausgeschlossen werden [Gl. 2]: Gegen B spricht, dass in den Raman-Spektren keine



SH-Valenzschwingung detektiert wurde, die im Allgemeinen mit einer Intensität von mittlerer Stärke zu beobachten ist. Gegen C spricht, dass in der Kristallstruktur zwei gleich lange SO-Bindungen gefunden wurden.

Das $[\text{SbF}_6]^-$ -Ion bildet mit Sb-F-Bindungslängen zwischen 185.2(6) und 189.5(6) pm und F-Sb-F-Winkeln zwischen 88.3(3) und 92.0(3)° sowie 177.1(3)° und 178.6(3)° einen schwach verzerrten Oktaeder. Zwei Fluoratome des Anions sind an den Wasserstoffbrücken beteiligt.^[11] Drei weitere Fluoratome des Anions bilden Kontakte zum Schwefelatom des Kations. Die S···F-Abstände von 273(1) bis 281(1) pm liegen 14–17% unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien. Durch die drei S···F-Kontakte ergibt sich insgesamt eine verzerrt oktaedrische Umgebung des Schwefelatoms, typisch für Sulfoniumsalze.^[12,13]

Die Reaktion von SO_2 in der Supersäure HF/SbF_5 kann also durch die Gleichungen 3 und 4 wiedergegeben werden.



Schwefeldioxid reagiert nicht nur, wie bislang angenommen, zum SO_2SbF_5 -Addukt, sondern auch durch Addition von HF und Protonierung zu $[\text{FS}(\text{OH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$, einem Salz der protonierten Fluorsulfinsäure, die in freier Form bislang nicht bekannt ist.

Möglicherweise wurde $[\text{FS}(\text{OH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ bereits bei früheren Raman-spektroskopischen Untersuchungen von SO_2 in $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ Lösungen detektiert, aber nicht als solches erkannt.^[1] Eine Raman-Bande bei 830 cm^{-1} wurde einer SF-Schwingung von Fluorsulfonsäure zugeordnet und ihre ungewöhnliche Lage durch Lösungsmittelleffekte erklärt. Diese Schwingung kann jedoch auch dem $[\text{FS}(\text{OH})_2]^+$ -Ion zugeordnet werden, dessen übrige Schwingungen von denen der Fluorsulfonsäure überdeckt werden.

Eingegangen am 31. August 2004

Online veröffentlicht am 28. Dezember 2004

Stichwörter: Fluorsulfinsäure · Raman-Spektroskopie · Röntgenbeugung · Schwefeldioxid · Supersaure Systeme

[1] A. Commeyras, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2929.

[2] J. Sommer, P. Canivet, S. Schwartz, P. Rimmelin, *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 45.

[3] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 714.

[4] R. Minkwitz, S. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1989.

[5] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 210.

[6] R. Minkwitz, D. Bernstein, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 157.

[7] D. M. Byler, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 32.

[8] Kristallstrukturanalyse von $[\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}]^+[\text{SbF}_6]^-$ bei 173 K: monoklin, Raumgruppe $P21/c$ (Nr.14), $a = 523.1(1)$, $b = 820.3(2)$, $c = 1621.6(3)$ pm, $\beta = 91.73(3)^\circ$, $Z = 4$, $V = 695.5(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.064 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen: $0.1 \times 0.15 \times 0.2 \text{ mm}^3$, $2\theta/\omega$ -Scans, $2\theta_{\text{max}} = 54.92^\circ$, $T = 120(2) \text{ K}$, gemessene Reflexe 3160,

1335 unabhängige Reflexe, σ -Schranke 2.0, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.433 \text{ mm}^{-1}$, Strukturlösung: Patterson-Methode, Differenz-Fourier-Synthese; SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, PLATON, MISSYM, DENZO, SCALEPACK,^[14-18] 101 freie Parameter, $R = 0.0563$, $wR2 = 0.1387$, $R = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|$, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 für die volle Matrix, min./max. Restelektronendichte = $1.496 / -1.363 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+40)7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter der Hinterlegungsnummer CSD-414424 angefordert werden.

- [9] U. Kessler, L. van Wullen, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 7040.
- [10] R. Minkwitz, R. Seelbinder, R. Schöbel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 111.
- [11] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [12] R. Minkwitz, A. Kornath, H. Preut, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 594.
- [13] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1973**, *15*, 1.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-86, Universität Göttingen, **1986**.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXTL Plus Version 3.4, An integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen, **1993**.
- [17] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **1983**, *7*, 95.
- [18] Y. LePage, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 264.